

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-101762

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 G 18/48

C 0 8 G 18/48

F

18/32

18/32

F

C 0 8 J 9/02

C F F

C 0 8 J 9/02

C F F

// (C 0 8 G 18/48
101:00)

C 0 8 G 65/28

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-263148

(22) 出願日

平成 8 年 (1996) 10 月 3 日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

(72) 発明者 川崎 浩

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 山本 忠

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 秋元 悟

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォームの製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 糖類に触媒及び溶媒の存在下にアルキレンオキシドを付加したポリオール、ポリイソシアナート化合物、フォーム化触媒、整泡剤、発泡剤存在下に反応させる硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【効果】 C F C 類を使用する従来処方による硬質ポリウレタンフォームとほぼ同等の密度で、寸法安定性、脱型性及び接着性に優れた製品を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイソシアネートとポリオールを触媒、整泡剤、発泡剤存在下に反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法であって、ポリオールが糖類に触媒及び溶媒の存在下にアルキレンオキシドを付加したものであり、該溶媒が平均分子量300以上で平均官能基数3以上のポリオールであり、該溶媒／糖類の混合比率が100/20～400（重量部）であることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

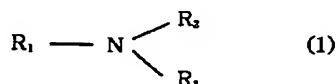
【請求項2】 溶媒／糖類の混合比率が、100/20～150（重量部）であることを特徴とする請求項1記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項3】 溶媒が、平均分子量300以上で平均官能基数5以上のポリオールであることを特徴とする請求項1又は2記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のポリオールにおける、糖類に触媒及び溶媒の存在下にアルキレンオキシドを付加してポリオールとする際の触媒が、アミン化合物又はアミン化合物とアルカリ金属水酸化物との混合物であることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項5】 請求項4記載の触媒におけるアミン化合物が、下記一般式(1)〔化1〕で表されるアミン化合物であることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【化1】



（式(1)中、 R_1 は炭素数8～18のアルキル基あるいはアルケニル基を示し、 R_2 及び R_3 は水素原子あるいは炭素数1～8のアルキル基を示す。）

【請求項6】 発泡剤が、実質的に水単独であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関する。詳しくは、冷蔵庫、冷凍庫、断熱パネル、船舶又は車両等の断熱材ないしは断熱構造材等として広範囲に用いられる良好な硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関する。更に詳しくは特殊なポリオールを使用し、発泡剤として水のみを用いる硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】硬質ポリウレタンフォームはポリオールを主成分とし、触媒、整泡剤、発泡剤及びその他の助剤を含むA成分と、ポリイソシアネート及びポリイソシアネートのウレタン変性体等からなるB成分とを発泡機に

より混合反応させて製造される。

【0003】従来、硬質ポリウレタンフォームの発泡剤としては、主としてトリクロロフルオロメタン（以下CFC-11と記す）に代表されるクロロフルオロカーボン（以下CFCと記す）類が用いられてきた。しかしながら、地球のオゾン層保護のため、CFC類の規制が実施されている。CFC類の代わりに代替発泡剤として、ハイドロクロロフルオロカーボン（以下HCFCと記す）類が有望視されているがHCFC類はオゾン破壊係数（ODP）がゼロではないことを理由に、将来使用が規制されることが確定している。更に、次世代発泡剤の一つとして考えられているハイドロフルオロカーボン（以下HFCと記す）類は、ODPはゼロであるが、地球温暖化係数（GWP）が比較的高いこと、発泡剤として使用するには沸点が低いものが多いこと、毒性試験の結果が出ていないものもあること等の問題点を有している。

【0004】また、近年、シクロペンタン、*n*-ペンタン等の炭化水素化合物を発泡剤として使用する技術も提案されているが、これらの発泡剤は燃焼性を有しており、硬質ポリウレタンフォーム製造時に、厳重な防爆対策を行う必要がある点が問題である。

【0005】一方、従来より硬質ポリウレタンフォームの発泡剤としては、CFC類等の他、副発泡剤として水が使用されてきている。但し、水のみを発泡剤とした場合には、硬質ポリウレタンフォームの寸法安定性、特に高温高湿寸法安定性の悪化という問題が生じる。しかしながら、水や二酸化炭素は、人体、環境に対する安全性が高いため、水を硬質ポリウレタンフォームの主発泡剤として使用する試みが種々為されてきた。例えば、特開平5-255466、特開平5-255467に例示されている技術、即ち収縮防止剤としてそれぞれ、ポリエチレン微粉末、ポリブタジエンの添加を必須条件とすることが提案されている。これらは硬質ポリウレタンフォームの気泡壁に空隙を開くことを収縮防止原理としており、そのために、逆に独立気泡率が低い。これら収縮防止剤は、ポリオールを主成分とし、触媒、整泡剤、発泡剤及びその他の助剤を含むA成分と混合して使用するが、この場合、A成分が分離、白濁して、調合済みの原料として長期間保存できないという重大な欠点を有する。

【0006】また、特開平7-157582でも同様に独立気泡率を50%以下、即ち連続（連通）気泡にし、通気性を持たせる事で寸法安定性を向上させることが提案されている。硬質ポリウレタンフォームにおける独立気泡率は、気泡内ガスが熱伝導率の高い空気とどの程度置換するかの指標となるため、断熱構造材として使用される硬質ポリウレタンフォームの独立気泡率は、通常70%以上の値が望ましい。なぜならば、連通気泡では断熱性能の悪化のみならず通気性を持たせることによる燃

焼速度の著しい増大や同一フリー発泡密度でも成形時の仕上がり密度が大幅に悪化する等の問題点があるからである。

【0007】従って、寸法安定性を向上させるためには、硬質ポリウレタンフォームの製造に使用されるポリオール開始剤となる活性水素化合物としては、多官能化による架橋密度増大と剛直性及び高いガラス転移点を有することによる樹脂強度向上という観点から、ショ糖に代表される糖類のごとき多官能開始剤を使用することが求められるようになってきた。しかしながら、糖類はショ糖に代表されるようにほとんどが常温で固体であるため、アルキレンオキシドを反応させ、ポリオールを製造する際には、反応機内での攪拌負荷が大きく、反応機の破損等の危険が伴うことや反応初期においてアルキレンオキシドとの付加反応が極めて遅いこと等の理由から、実際には、有機溶媒や、水、または、グリセリン等に代表される低分子アルコールによる希釈重合法が行われてきた。

【0008】有機溶媒を使用する方法として例えば米国特許4332936には固体の開始剤を溶解するためジメチルホルムアミドを使用する方法が開示されているが、ジメチルホルムアミドのごとき溶媒はポリウレタン樹脂の製造には不必要なものであり、また、ポリエーテルポリオールの製造時やポリウレタン製造時の作業中、溶剤の臭気は人体に極めて強い悪影響を及ぼすものである。これら溶媒の除去には多大な労力を要し、工業的にも好ましいものではない。

【0009】水やグリセリン等に代表される低分子アルコールを糖類のごとき固体開始剤の溶媒として用いる場合には、溶媒に対してもアルキレンオキシドが付加し、溶媒の分子量が増大するため、現実的に製品から溶媒を除去することは不可能となる。ただし、溶媒として用いる水や低分子アルコール、および／または、そのアルキレンオキシドの付加物も活性水素を有するため、ポリウレタン製造の際、実質的にイソシアネートとの反応により樹脂形成に加担することができるため、有効な方法であると言える。しかしながら、糖類が高い官能基数を有するにもかかわらず、ポリエーテルポリオール製品中には溶媒として用いる水や低分子アルコール、および／または、そのアルキレンオキシド付加物のモル濃度が高く、平均官能基数が著しく低下するものであり、必ずしもポリウレタン樹脂の物性を向上させるものではない。

【0010】一方、アルキレンオキシドとの反応の際、使用される塩基性触媒としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物（特公昭48-19560号報、特公昭48-27815号報等）が最も一般的である。通常、活性水素化合物にアルキレンオキシドを付加し、ポリエーテルポリオールを製造する際、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムは触媒として安価であること、工業的な使用に十分耐えうる反応速度を

与えること、燐酸等による中和により製品に不溶の塩を形成し、ろ過により簡便に除去できること等、工業的に有利な点を有している。しかしながら、糖類のごとき固体開始剤の希釈重合においては、開始剤中の固体開始剤の比率や製品の含水率の設定によって、アルキレンオキシド付加終了後、しばしば反応液中に未反応の開始剤が残存するか、また、残存しない場合においても、中和精製後の製品中に未反応の開始剤が溶解し、経時により析出することがある。残存する未反応開始剤はポリエーテルポリオール製造工程において、中和精製のろ過不良を引き起こすことがあり、また、ポリエーテルポリオール製品中に析出した場合、機械成形においてポリウレタンフォームを製造する際、発泡装置内での析出物による反応ラインの閉塞等を引き起こす恐れがある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】これらの理由から、発泡剤に水のみを使用した場合にも、独立気泡率が高く、ポリオールと、触媒、整泡剤、発泡剤を含むA成分の貯蔵安定性を悪化させる特殊な収縮防止剤を使用せず、ショ糖に代表される糖類のごとき多官能開始剤を使用したポリオールを用い、寸法安定性が極めて優れ、接着性及び脱型性も優れた硬質ポリウレタンフォームの製造方法が要求されている。

【0012】

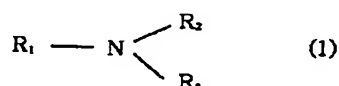
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題点を解決するために鋭意検討した結果、特殊な収縮防止剤を使用しないで、特殊なポリオールを使用することにより、硬質ポリウレタンフォーム用発泡剤として水のみを使用した場合にも、独立気泡率が高く寸法安定性が極めて優れ、接着性及び脱型性も優れた硬質ポリウレタンフォームを製造する方法を見いだし本発明に到達した。

【0013】すなわち、本発明は、(1) ポリイソシアネートとポリオールを触媒、整泡剤、発泡剤存在下に反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法であって、ポリオールが糖類に触媒及び溶媒の存在下にアルキレンオキシドを付加したものであり、該溶媒が平均分子量300以上で平均官能基数3以上のポリオールであり、該溶媒／糖類の混合比率が100/20～400（重量部）であることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法、(2) 溶媒／糖類の混合比率が、100/20～150（重量部）であることを特徴とする(1)記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法、(3) 溶媒が、平均分子量300以上で平均官能基数5以上のポリオールであることを特徴とする(1)又は(2)記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法、(4) (1)～(3)のいずれかに記載のポリオールにおける、糖類に触媒及び溶媒の存在下にアルキレンオキシドを付加してポリオールとする際の触媒が、アミン化合物又はアミン化合物とアルカリ金属水酸化物との混

合物であることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法、(5) (4)記載の触媒におけるアミン化合物が、下記一般式(1)〔化2〕で表されるアミン化合物であることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法、

【0014】

〔化2〕



(式(1)中、 R_1 は炭素数8～18のアルキル基あるいはアルケニル基を示し、 R_2 及び R_3 は水素原子あるいは炭素数1～8のアルキル基を示す。)

(6) 発泡剤が、実質的に水単独であることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法、を提供するものである。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明の方法について詳細に説明する。本発明における特殊なポリオールとは、糖類にアルキレンオキシドを付加重合する際に、触媒の存在下に溶媒として特定のポリオールを糖類に対して特定の混合比で使用する事によって得られるポリオール、即ち糖類を開始剤として、アルキレンオキシドを付加重合するにあたり、未反応開始剤が残存、析出することなく、溶媒の除去を必要とせず、かつ、高い平均官能基数を有するポリオールのことである。

【0016】本発明に用いられる糖類としては、具体的には、例えば、ショ糖、麦芽糖、乳糖等に代表される二糖類、ラフィノース、ゲンチアノースに代表される三糖類、スタキオースに代表される四糖類、でんぷん、セルロースに代表される多糖類、ブドウ糖、果糖のごとき単糖類やグルコサミン、ガラクトサミン、キチンのごときアミノ糖、上記に挙げられる糖類の還元体であるいわゆる還元糖も使用できる。また、上記に挙げられる2種以上の任意の糖類を任意の割合で混合し用いても構わない。

【0017】溶媒として用いられるポリエーテルポリオールは、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等の、公知の開始剤に対するプロピレンオキシドとエチレンオキシドのブロックおよび/またはランダム共重合物等、ポリテトラメチレングリコール等の平均分子量300以上で平均官能基数が3以上のあらゆる公知のものをを用いることができる。好ましくは、分子量が600以上で平均官能基数が5以上である。また、分子中にエステル基やアミド基を含むものであっても構わない。また、上記に挙げられた2種以上の任意のポリエーテルポリオールを任意の割合で混合し用いても構わない。分子量が300未満および/または平均官能基数が3未満では製品中に溶媒として使用するポリエーテルポリオールのモル濃度が高くなり、平均官能基数が低下す

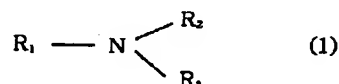
るため好ましくない。

【0018】溶媒の使用量は糖類100重量部に対して20～400重量部用いることができる。好ましくは、30乃至200重量部である。20重量部未満では、反応系の攪拌負荷が大きく実際の製造に困難をきたすことがあり、400重量部を超えると製品中に溶媒として使用するポリエーテルポリオールのモル濃度が高くなり、平均官能基数が低下するため好ましくない。

【0019】本発明においてポリオールを製造する際に使用する触媒としては、特に限定されるものではないが、中でもアミン化合物を使用することが好ましい。また、アミン化合物と水酸化ナトリウムや水酸化カリウムに代表されるアルカリ金属水酸化物とを併用することもできる。上記のアミン化合物は一般式(1)〔化3〕で表されるアミン化合物であり、具体的に挙げれば、すなわち、ジメチルオクチルアミン、トリオクチルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルラウリルアミン、ジメチルスチリルアミン、ジメチルパルメチルアミン、ジメチルオレイルアミン、ジメチルステアリルアミン、ジメチルリノレックアミン、ジメチルリノレニックアミン等を用いることがより好ましい。

【0020】

〔化3〕



(式(1)中、 R_1 は炭素数8～18のアルキル基あるいはアルケニル基を示し、 R_2 及び R_3 は水素原子あるいは炭素数1～8のアルキル基を示す。)

触媒の使用量は特に制限は無いが、反応終了後の製品生成量に対して、アミン化合物は0.01～5.0重量%、好ましくは0.1～1.0重量%の量を使用し、アルカリ金属水酸化物は0.01乃至5.0重量%、好ましくは0.01乃至1.0重量%の量を使用する。

【0021】本発明において使用するアルキレンオキシドとしては、具体的には、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等が挙げられ、それぞれ単独あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0022】本発明において糖類にアルキレンオキシドを付加する際の反応温度は特に限定されないが、60～150℃が好ましく、さらには、80～130℃が好ましい。反応時の圧力は特に限定されないが、10kg/cm²以下が好ましい。

【0023】本発明の硬質ポリウレタンフォームは、前記した特定のポリオールにポリイソシアナートと、触媒、助剤、整泡剤の存在下に反応させて製造する。

【0024】本発明に使用するポリイソシアナートとしては、公知のものがすべて使用できるが、最も一般的なものはトルエンジイソシアナート(TDI)及びジフェ

ニルメタンジイソシアナート(MDI)である。TDIは、異性体の混合物すなわち2,4-体100%品、2,4-体/2,6-体=80/20、65/35(それぞれ重量比)等のものはもちろん、商品名三井コスモネートTRC(三井東圧化学(株)製)として知られる多官能性のタールを含有するいわゆる粗TDIも使用できる。また、MDIとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートを主成分とする純品のほかに、3核体以上の多核体を含有する商品名三井コスモネートM-200(三井東圧化学(株)製)等のいわゆるポリメリックMDIが使用できる。これらのうちMDI、特に3核体以上の多核体を含有する三井コスモネートM-200のいわゆるポリメリックMDIが好適に使用できる。

【0025】また、ポリイソシアナート中のNCOと後述のレジン液中の活性水素の比は、すなわち、 NCO/OH (活性水素)=0.70-5.00(当量比)が特に好適である。

【0026】本発明の硬質ポリウレタンフォームを製造する際に使用する触媒としては、特に限定されないが、中でも、例えばトリメチルアミノエチルピヘラジン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン、トリエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン等のアミン系触媒、ジブチル錫ジラウレート、スタナスオクトエート、テトラブチルチタネート等の非アミン系触媒がより好ましく使用できる。これらの触媒は、単独で、又は混合して用いることができ、その使用量は活性水素を持つ化合物100部に対して0.0001~10.0部が適当である。

【0027】また、整泡剤としては、従来公知の有機珪素界面活性剤が用いられる。例えば、日本ユニカー(株)製のL-5420、L-5340、SZ-1645、SZ-1627等、信越化学工業(株)製のF-343、F-347、F-350S、F-345、F-348等が適当である。これら整泡剤の使用量は、活性水素を持つ化合物と有機ポリイソシアナートの総和100部に対して0.1~10部である。その他難燃剤、可塑剤、安定剤、着色剤等を必要に応じて添加することができる。

【0028】以下、本発明を実施する方法について説明する。まず、ポリオール、水、触媒、整泡剤及びその他助剤の所定量を混合してレジン液とする。次に該レジン液と有機ポリイソシアナートとを一定の比率で高速混合し、得られた硬質ポリウレタンフォーム原液を空隙又は型に注入する。この際、有機ポリイソシアナートとレジン液の活性水素との当量比(NCO/H)が0.7:1から5:1となるように有機ポリイソシアナートとレジン液との液比を調節する。

【0029】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例、比較例において使用したポリオールA~Lの組成を表1に示した。

ポリオールA~L : 表1に示した開始剤及び溶媒の混合液にプロピレンオキシドを付加し、水酸基価350mg KOH/gのポリオールA~Lを得た。

糖類の代表としてショ糖、麦芽糖、還元麦芽糖を用いた。

【0030】また、溶媒として用いたポリエーテルポリオールは以下のとおりである。

溶媒A ; ソルビトールとグリセリンの重量比が93.

4:6.6である混合物に対してプロピレンオキシドを付加し、水酸基価470mg KOH/g(平均官能基数5.6、平均分子量672)であるもの。

溶媒B ; ソルビトールと水の重量比が94.2:5.8である混合物に対してプロピレンオキシドを付加し、水酸基価350mg KOH/g(平均官能基数5.5、平均分子量886)であるもの。

溶媒C ; グリセリンに対して、プロピレンオキシドを付加し、水酸基価560mg KOH/g(平均官能基数3.0、平均分子量300)であるもの。

イソシアナート : 三井東圧化学(株)製品 コスモネートM-200

ポリメリックMDI NCO% 31.3%

整泡剤 : 日本ユニカー(株)製品 L-5420

触媒 : 花王(株)製品 カオライザーNo.1(テトラメチルヘキサメチレンジアミン)

難燃剤 : TCP(トリスβ-クロロプロピルフォスフェート)

【0031】実施例1~8

表2に表示したポリオール、水、整泡剤、触媒及び助剤の所定量を予め混合したレジン液を作り、これに所定量の有機ポリイソシアナート(コスモネートM-200)を加え、6秒間高速混合し、直ちにフリー発泡用ボックス(サイズ:200×200×200mmの木箱)に注入し発泡させた。注入後15分で取り出し、硬質ポリウレタンフォームを得た。得られた硬質ポリウレタンフォームを翌日切断し、以下の物性試験を行った。その結果を表2に示した。

【0032】物性試験方法は次のとおりである。

(1)フリー密度 ; ASTM D-1622 59Tによる。

(2)寸法安定性 ; 100×100×100mmのフォームを表2に記載の条件で放置し、放置前の長さに対する放置後の長さの変化率を求めた。(ASTMD-756による)

(3)接着性試験

45℃に温調されたアルミ製横型パネル(サイズ:30×30×厚み10cm)を使用してパネル発泡を行っ

た。この時、空隙部を充填するのに最も少ない量を確認し、続けて約5%過剰に注入した。引続きパネルの内側に金属板(サイズ:100×100mm、厚み0.2mm)を貼り、同様な方法でパネル発泡を行い、接着性試験を行った。

(4) 脱型性試験

上記(3)の接着性試験と同様にパネル発泡を行い、所定時間でフォームを取り出し中心部の最も膨らみの見られる部分の寸法を測定し、もとの厚み(10cm)との

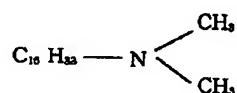
表-1

	開始剤	溶媒	開始剤/溶媒 (wt/wt)	触媒	水酸基価 (mgKOH/g)
ポリオールA	ショ糖	A	100/43	N+KOH	350
ポリオールB	ショ糖	A	100/122	N+KOH	350
ポリオールC	ショ糖	A	100/300	N+KOH	350
ポリオールD	ショ糖	B	100/122	N+KOH	350
ポリオールE	ショ糖	C	100/122	N+KOH	350
ポリオールF	麦芽糖	A	100/43	N+KOH	350
ポリオールG	還元麦芽糖	A	100/43	N+KOH	350
ポリオールH	ショ糖	A	100/43	N	350
ポリオールI	ショ糖	A	100/11	N+KOH	350
ポリオールJ	ショ糖	A	100/567	N+KOH	350
ポリオールK	ショ糖	グリセリン	100/43	N+KOH	350
ポリオールL	ショ糖	水	100/43	N+KOH	350

* 表中の開始剤/溶媒は、糖類と溶媒の重量比を表す。

* 表中の記号A, B, Cは、それぞれ溶媒A, B, Cを表す

* 表中の記号Nは、ジメチルパルミチルアミンを表す(下記式)



【0035】

【表2】

差を測定した。膨らみの寸法測定後、フォームをカットし、フォーム内部の亀裂(クラック)の有無を調べた。

【0033】比較例1~4

実施例と同様の操作で、表3に表示した処方で硬質ポリウレタンフォームを得た。得られた硬質ポリウレタンフォームの諸特性値を表3に示す。

【0034】

【表1】

表-2

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
処	キャストM200	190.5	190.5	190.5	190.5	190.5	190.5	190.5	190.5
	シリ-8A	100							
	シリ-8B		100						
	シリ-8C			100					
	シリ-8D				100				
	シリ-8E					100			
	シリ-8F						100		
	シリ-8G							100	
	シリ-8H								100
方	TOPP	20	20	20	20	20	20	20	20
	H ₂ O	6	6	6	6	6	6	6	6
	L-5420	2	2	2	2	2	2	2	2
	材料No.1	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
物	シリ-8A (秒)	16	15	14	15	15	16	16	16
	シリ-8B (秒)	92	90	89	90	90	90	90	90
	シリ-8C (秒)	192	190	188	190	190	190	190	190
	シリ-8D (Kg/m ³)	27.0	26.7	26.2	26.5	26.5	26.8	26.7	26.9
	寸法安定性(%) ^{#1}	-1.0	-2.2	-2.9	-2.1	-2.3	-1.5	-1.4	-1.2
性	接着性 ^{#2}	○	○	○	○	○	○	○	○
	脱型性 ^{#3}	○	○	○	○	○	○	○	○

^{#1}寸法安定性：湿熱条件下(70℃95%RH)の恒温槽に48時間静置後の体積変化率

^{#2}接 着 性：○印は良好(2Kg/cm²以上、材料破壊有り)×印は不良(剥離)

^{#3}脱 型 性：○印は良好(12分脱型時の膨らみ2mm以下、クラックの無いもの)

【0036】

【表3】

表-3

		比 較 例			
		1	2	3	4
処 方	コステートM200	190.5	190.5	190.5	190.5
	ポリオールI	100			
	ポリオールJ		100		
	ポリオールK			100	
	ポリオールL				100
	TCP	20	20	20	20
	H ₂ O	6	6	6	6
方	L-5420	2	2	2	2
	加ライザ' -No.1	0.7	0.7	0.7	0.7
物 性	クリームタイム (秒)	—	15	14	15
	ゲルタイム (秒)	—	90	89	90
	クックリータイム (秒)	—	190	188	190
	フル密度 (Kg/m ³)	—	26.7	26.2	26.5
	寸法安定性(%) *1	—	-12.2	-25.9	-29.1
	接着性*2	—	○	○	○
	脱型性*3	—	×	×	×

*1) 寸法安定性: 湿熱条件下(70°C95%RH)の恒温槽に48時間静置後の体積変化率

*2) 接 着 性: ○印は良好(2Kg/cm²以上、材料破壊有り) ×印は不良(剥離)

*3) 脱 型 性: ○印は良好(12分脱型時の膨らみ2mm以下、クラックの無いもの)

×印は不良(12分脱型時の膨らみ2mm以上、クラックの有るもの)

【0037】実施例1～8に示す様に、本発明の範囲内の条件では寸法安定性、接着性及び脱型性は良好な値を示す。これに対し、比較例1で用いたポリオールIはショ糖の分解物と思われる黒色固体の沈殿を含んでおり、セル荒れを伴い良好なフォームが得られなかった。比較例2では開始剤/溶媒(糖類と溶媒の重量比)の溶媒の比率が本発明の範囲外であり、この場合には寸法安定性と脱型性が悪いことが判る。比較例3、4では溶媒の分子量が本発明の範囲外であり、この場合にもやはり寸法安定性と脱型性が悪いことが判る。

【0038】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、発泡剤として水のみを使用した場合でも得られるフォームは、独立気泡率が高く、寸法安定性に極めて優れ、接着性及び脱型性にも優れた硬質ポリウレタンフォームを得ることが出来る。また、ポリオールと触媒、整泡剤、発泡剤を含むレジン液として貯蔵安定性に優れることから、貯蔵安定性に問題のある収縮防止剤を使用する必要がない。さらにポリオール中に未反応開始剤が残存・析出することがないので、機械成においてポリウレタンフォームを製造する発泡装置内での析出による反応ラインの閉塞等を引き起こす恐れがない。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C 08 L 75:04

識別記号

F I

(72)発明者 井上 浩
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 上野 薫
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 堺 政身
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

MITSUI TOATSU CHEM INC

*JP 10101762-A

96.10.03 96JP-263148 (98.04.21) C08G 18/48, 18/32, C08J 9/02
(C08G 18/48, 101:00) (C08L 75:04)

Production of hard polyurethane foams - by reacting polyisocyanate with polyol in the presence of catalysts, stabilisers and foaming agents
C98-090880

The production of hard polyurethane (PU) foams by reacting:

- (a) polyisocyanates; with
- (b) polyols; in the presence of
- (c) catalysts;
- (d) foam stabilisers; and
- (e) foaming agents is claimed, which comprises using polyols prepd. by adding (1) alkylene oxides to (2) saccharides in the presence of (3) catalysts and (4) polyols having an average mol. wt. of at least 300 and an average number of functional gps. of at least 3 as solvents in a mixing ratio of (4)/(2) of 100/20-400 (pt. wt.) as (b).

ADVANTAGE

The PU foams have high closed cell rates, good dimensional stability, demoulding property and adhesive property. Resin liquids

containing (b) through (e) have good storage stability. Since (b) do not contain unreacted initiators, foaming devices for the manufacture of PU foams are not clogged.

PREFERRED FOAM PRODUCTION

The mixing ratio of (4)/(2) is 100/20-150 (pt. wt.). (4) are polyols having an average mol. wt. of at least 300 and an average number of functional gps. of at least 5. (3) are (3-a) amine compounds alone or mixed with (3-b) alkali metal hydroxides. (3-a) are represented by formula $R_1-N(R_2)(R_3)$ (I);
 R_1 = 8-18 C alkyl or alkenyl;
 R_2, R_3 = H or 1-8 C alkyl.
(e) is substantially water alone.

EXAMPLE

A resin liquid was prepared by mixing 100 (unit is not defined) of polyol having a OH value of 350 mgKOH/g prepared by adding propylene oxide to a mixture of sucrose and a polyetherpolyol having a OH value of 470 mgKOH/g, an average mol. wt. of 672 and an

JP 10101762-A+

average number of functional gp. of 5.6 by adding propylene oxide to a mixture of sorbitol and glycerine (wt. ratio 93.4:6.6) as a solvent, 20 of tris- β -chloropropyl phosphate, 6 of H_2O , 2 of a foam stabiliser and 0.7 of tetramethylhexamethylenediamine. The resin liquid was mixed with 190.5 of an organic polyisocyanate at high speed for 6 secs. The mixture was charged to a box for free foaming and foamed. 15 mins. later, a hard PU foam formed was obtained. (SN)
(9pp136DwgNo.0/0)

JP 10101762-A